

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3629234 C 1

②1 Aktenzeichen: P 36 29 234.6-45
②2 Anmeldetag: 28. 8. 86
④3 Offenlegungstag: —
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 1. 10. 87

⑥1 Int. Cl. 4:
C 04 B 22/16
C 09 D 5/08
C 04 B 24/00
// C 07 F 9/38

Behördenstempel

DE 3629234 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
Christ, Eberhard, Dipl.-Ing., 6330 Wetzlar, DE

⑦4 Vertreter:
Schönwald, K., Dr.-Ing.; von Kreisler, A.,
Dipl.-Chem.; Fues, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Keller,
J., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.; Werner, H.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 5000 Köln

⑦2 Erfinder:
Schubert, Uwe, Dipl.-Ing. Priv.-Doz., 5300 Bonn, DE

⑤6 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

| | |
|-------|-------------|
| DE-PS | 27 55 551 |
| DE-AS | 11 54 028 |
| US | 37 94 508 |
| EP | 01 66 798 A |
| WO | 85 01 043 |

⑤4 Verwendung von substituierten Alkylphosphonaten in Beton- und Mörtelmischungen, Schlemphen sowie Dispersionsfarben

Die Erfindung betrifft die Verwendung von als Tenside bekannten substituierten Alkylphosphonaten in Beton- und Mörtelmischungen, Schlemphen (Zementleim) sowie in wäßrigen Dispersionsfarben, und zwar in Mengen von 0,001 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf Zement, in Beton und Mörtelmischungen und Schlemphen, bzw. 0,1 bis 0,32 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff der Dispersion, in Dispersionsfarben.

DE 3629234 C 1

Patentansprüche

1. Verwendung wenigstens eines substituierten Alkylphosphonates oder eines Gemisches substituiert Alkylphosphonate in Beton- und Mörtelmischungen und Schlemphen zur Verringerung der Diffusion von Kohlendioxid in Betonteilen in Mengen von 0,001 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf Zement, sowie in Dispersionsfarben in Mengen von 0,1 bis 0,32 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff der Dispersion.

2. Verwendung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, daß die substituierten Alkylphosphonate in Mengen von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,015 bis 0,035 Gew.-%, bezogen auf Zement, verwendet werden.

3. Verwendung nach Anspruch 1 und 2 mit der Maßgabe, daß die substituierten Alkylphosphonate der allgemeinen Formel



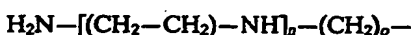
entsprechen, worin X für Na, K, Ca, Ba, Al oder Zn steht und R ausgewählt ist aus der Gruppe der

a) 1-Hydroxyalkanreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und

mit $m = 2$ zur Vervollständigung eines 1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonates,

b) primären, sekundären oder tertiären Aminoalkane mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und mit $m = 1$ zur Vervollständigung eines Amino-polymethylenphosphonates und

c) Polyethylendiaminpolymethylenreste der allgemeinen Formel



worin $n = 1$ bis 5 und $o = 1$ bis 6 ist zur Vervollständigung eines Polyethylendiaminpolymethylenphosphonates.

4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3 mit der Maßgabe, daß das Natriumsalz der Diethylentriamin-pentamethylenphosphorsäure als substituiertes Alkylphosphonat eingesetzt wird.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von substituierten Alkylphosphonaten in Beton- und Mörtelmischungen, Schlemphen (Zementleim) sowie Dispersionsfarben zur Verringerung der Diffusion von Kohlendioxid in Betonteilen.

Korrosionsschützende Eigenschaften von Portland-Zementen sind seit Jahrzehnten bekannt. Obwohl Beton einer der wenigen Baustoffe ist, die der Witterung und den allgemeinen Umwelteinflüssen ohne äußere Schutzanstriche weitestgehend widerstehen, ist jedoch gerade in neuerer Zeit die Betoninstandsetzung ein vordringliches Problem der Bauindustrie. Insbesondere gefährdet sind bewehrte Sichtbetonteile und Stahlbetonteile.

Durch Umwelteinflüsse wirken säurehaltige Komponenten auf den Beton ein. Auch wenig beanspruchte Teile oder Zementsteine werden direkt angegriffen. Durch diese Einwirkung verlieren die angegriffenen Bauteile ihren basischen pH-Wert, der insbesondere geeignet ist, die Bewehrungen vor Korrosion zu schützen.

In zahlreichen Fachpublikationen wurde von derartigen Schäden und ihren Ursachen berichtet (H. Klopfer, Bautenschutz + Bausanierung, Nr. 3/1978, S. 86 ff und P.H. Oechsner et al, Bautenschutz + Bausanierung Nr. 3 1980, S. 104 ff).

Für die Festigkeitsentwicklung eines Portland-Zementes ist in erster Linie die Hydratation der Di- und Tricalciumsilicate verantwortlich, die das kalkärmere faserförmige Calciumsilicathydrat liefern. Infolgedessen wird Calciumhydroxid frei, das zunächst für die Festigkeit des Betons nur eine untergeordnete Rolle spielt. Längerfristig nimmt das Calciumhydroxid von außen Kohlendioxid unter Bildung von Calciumcarbonat auf. Dieser natürliche Vorgang der Erhärtung, der von außen nach innen fortschreitet, dauert bei dickem Mauerwerk bzw. starken Betonteilen jahrzehnte- bis jahrhundertlang, woraus die außerordentliche Festigkeit alter Bauten resultiert.

Die im Beton eingelegten Bewehrungsstäbe haben nach der erfolgten Carbonatisierung des sie umgebenden Materials ganz oder partiell ihren Korrosionsschutz in Form des anfänglich vorhandenen alkalischen Milieus verloren. Die Korrosion an der Oberfläche der Bewehrungsstäbe, die sich zunächst als Verfärbung des Sichtbetons bemerkbar macht und die damit einhergehende Volumenausdehnung der Korrosionsprodukte lockern die Betondecke, wodurch die angerosteten Bewehrungsstäbe ganz oder teilweise freigelegt werden und das ursprüngliche Oberflächenprofil des Bauteiles gestört ist.

Die DE-PS 23 48 081 beschreibt die Verwendung von schwerlöslichen Bariumsilicathydraten als Zusatz zu Beton- und Mörtelmischungen, die Gips, Gipsstein oder Anhydrid enthalten, um Sulfationen zu binden und die Carbonatisierung zu verlangsamen.

Zur Wiederherstellung geschädigter Oberflächen ist es auch bekannt, Mörtel mit Dispersionen auf Acrylat-/Styrol-Butadienbasis sowie mit Epoxidharz modifizierte Zementmörtel und -betone zur Instandsetzung von Korrosionsschäden zu verwenden. Aus Verarbeitungs- und auch aus Umweltschutzgründen sind jedoch Bestrebungen im Gange, sowohl die Bindemittel als auch das normalerweise gleichzeitig verwendete Aktivpigment Bleimennige durch andere geeignete Stoffe zu ersetzen. Bezüglich der auf freiliegende Betonteile aufgetragenen Dispersionsfarben ist zu beachten, daß auch diese halogenfrei sind und die Atmungsaktivität des Betons in bezug auf die Wasserdurchlässigkeit nicht beeinträchtigen dürfen, jedoch gleichzeitig eine Barriere für Kohlendioxid bilden. Diesen Ansprüchen wurden bisher nur Acrylharzfarben gerecht (siehe beispielsweise R. Engel-fried, Farbe + Lack, Nr. 7/1983, S. 513 ff, der im Zusammenhang mit Betonbeschichtungen von Carbonisationsbremsen spricht).

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Zusatzmittel für Beton- und Mörtelmischungen, Schlemphen sowie für Dispersionsfarben zur Verfügung zu stellen, die nicht nur eine Verringerung der Diffusion von Kohlendioxid in Betonteilen bewirken und somit einen verzögernden Einfluß auf die Carbonatisierung in Betonteilen aufweisen, so daß sie die tieferliegenden Bewehrungsstäbe vor Korrosion zu schützen vermögen, sondern möglichst auch die mechanischen Eigenschaften der obengenannten Mischungen verbessern.

Die Lösung dieser Aufgabe ist die Verwendung wenigstens eines substituierten Alkylphosphonates oder eines Gemisches substituiert Alkylphosphonate in Beton- und Mörtelmischungen und Schlemphen in Mengen

von 0,001 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil an Zement, sowie in Dispersionsfarben in Mengen von 0,1 bis 0,32 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff der Dispersion.

Derartige substituierte Alkylphosphonate und deren freie Säuren sind beispielsweise als Sequestrierungsmittel, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (Römpf, Chemisches Lexikon, 8. Auflage, S. 1804), und als Tenside in Waschmitteln bekannt (siehe beispielsweise EP-A-26 529).

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß bei Verwendung der substituierten Alkylphosphonate neben der Ausnutzung ihrer tensidischen Eigenschaften, die eine Verflüssigung der zementhaltigen Mischungen bewirken, insbesondere eine Verzögerung bzw. Verminderung der Kohlendioxiddiffusion in Betonteilen hervorgerufen wird (Carbonatisierungsverzögerung). Außerdem wird überraschenderweise bei der Erhärtung der zementhaltigen Mischungen die Druckfestigkeit und Biegezugfestigkeit sowie die Säurebeständigkeit der gehärteten Teile gesteigert.

Bezüglich der verflüssigenden Wirkung der substituierten Alkylphosphonate ist zu beachten, daß Verflüssiger des Standes der Technik normalerweise in Mengen von nicht weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf den Zementanteil, zugesetzt werden müssen.

Die DE-PS 27 55 551 beschreibt die Verwendung von 2,2,2-Tris-(hydroxymethyl)-äthylphosphonsäure zur Verzögerung der Erstarrung bzw. Erhärtung von Zement. Die wäßrige Lösung der Phosphonsäure mit starker Acidität wird in einer Konzentration von 0,75% ohne Bezugsangabe der Zementmischung zugesetzt.

DE-AS 11 54 028 betrifft ein Verfahren zur Verflüssigung von anorganischen Schlämmen, denen Salze von Acylierungsprodukten der phosphorigen Säure zugesetzt werden.

Die WO 85/01 043 beinhaltet die Verwendung von substituierten Phosphonaten zur Erstarrungsverzögerung von Zementschlempen während die EP-A1 01 66 798 ein Verzögerungsadditiv für Zementmischungen beschreibt.

US-PS 37 94 506 beschreibt die Verwendung von unsubstituierten Alkylphosphonaten ausschließlich für die Verfestigung von Erdreich.

Erfindungsgemäß werden Beton- und Mörtelmischungen und Schlempen zur Verringerung der Diffusion von Kohlendioxid in Betonteilen 0,001 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Zement, wenigstens eines substituierten Alkylphosphonates bzw. eines Gemisches substituierten Alkylphosphonate verwendet, insbesondere 0,015 bis 0,035 Gew.-%. Die Verwendung der substituierten Alkylphosphonate als Zusatzmittel in wäßrigen Dispersionsfarben erfolgt erfindungsgemäß in Mengen von 0,1 bis 0,32 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff der Dispersion.

Bei Verwendung von mehr als 5 Gew.-% der Zusatzmittel verschlechtern sich die Stabilitätseigenschaften sowohl der gefertigten zementhaltigen Teile als auch der aufgetragenen Dispersionsanstriche.

Substituierte Alkylphosphonate, die für die Verwendung gemäß der Erfindung in Frage kommen, haben die allgemeine Formel



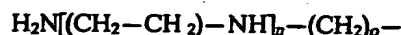
worin X für Na, K, Ca, Ba, Al oder Zn steht und R ausgewählt ist aus der Gruppe der

a) 1-Hydroxyalkanreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und mit

$m = 2$ zur Vervollständigung eines 1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonates,

b) primären, sekundären oder tertiären Aminoalkane mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und mit $m = 1$ zur Vervollständigung eines Amino-polymethylenphosphonates und

c) Polyethylendiaminopolymethylenreste der allgemeinen Formel



worin $n = 1$ bis 5 und $o = 1$ bis 6 ist zur Vervollständigung eines Polyethylendiaminopolymethylenphosphonates.

Aufgrund der starken Acidität der entsprechenden freien Säuren kommen diese erfindungsgemäß nicht in Frage.

Bevorzugte Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung findet das Natriumsalz der Diethylentriamin-pentamethylen-phosphonsäure.

Die substituierten Alkylphosphonsäuren bzw. die erfindungsgemäß verwendeten Salze dieser Säuren sind in der Lage, den Beton gegen von außen eindringendes Kohlendioxid weitgehend abzudichten, bzw. Kohlendioxid zu binden, um somit einer pH-Wert-Änderung durch Carbonatisierung entgegenzuwirken. Dadurch werden die im Beton einliegenden Bewehrungsstähle besser vor Korrosion geschützt, da der Carbonatisierungsprozeß entscheidend verlangsamt wird.

Der Ausdruck "Beton- und Mörtelmischungen", in denen die erwähnten substituierten Alkylphosphonate in den genannten Mengen verwendet werden können, ist im weitesten Sinne zu verstehen und schließt insbesondere Estrichmörtel, Mauermörtel, Stopfmörtel und andere aus Zement, Sand, Kies, Traß, Blähton, Schaumlava, Bims, geschäumten Polystyrol, Kork, Polyurethanschäumen und anderen, organischen oder anorganisch-chemischen Zusatzstoffen unter Zugabe von Wasser hergestellte, hydraulisch erstarrende Mischungen ein. Diese Beton- und Mörtelmischungen können zudem die verschiedensten Betonzusatzmittel und Mörtelzusatzmittel enthalten, wie sie beispielsweise dem Buch "Zusatzmittel", Anstrichstoffe, Hilfsstoffe für Beton und Mörtel", von Albrecht und Mannherz, Bauverlag GmbH, 1968, ohne Anspruch auf Vollständigkeit entnommen werden können.

Zusätzlich zu den genannten substituierten Alkylphosphonaten können den zementhaltigen Mischungen andere bekannte Zusätze wie Epoxidharze oder Dispersionen auf ABS-Basis zugesetzt werden. Damit kann die Haftfähigkeit der Massen auf zu instandzusetzenden Oberflächen verbessert werden.

Als Zement-Bestandteile der zementhaltigen Mischungen, insbesondere der Beton- und Mörtelmischungen, sind vorzugsweise zu nennen: Portland-Zemente, Eisen-Portland-Zemente, Hochofenzemente, Traßzemente und Puzzolanzemente, denen selbstverständlich bekannte Zuschläge wie Rohmehl und/oder Flugasche beigegeben werden können.

Aufgrund der gleichzeitig verflüssigenden Eigenschaft der erfindungsgemäß verwendeten substituierten Alkylphosphonate können die zementhaltigen Mischungen mit einem geringeren Wassergehalt verarbeitet werden. Das Abbinde- und Erstarrungsverhalten wird durch die erfindungsgemäß verwendeten Zusatzmittel

nicht negativ beeinflusst. Einflüsse auf die Raumbeständigkeit der fertigen Betonteile konnten nicht beobachtet werden.

Es wurden Probekörper, ausgehend von einem Normmörtel mit einem Portland-Zement 35F nach DIN 1164 bei einem Wasser-Zement-Wert von 0,5 hergestellt und wie folgt geprüft:

Nach R. Engelfried (DEFAZET 9, 1977, S. 353 ff und Farbe + Lack 7, 1983, S. 513 ff) wurde die Diffusion von Kohlendioxid in die Probekörper im Verlauf von 11 Tagen bestimmt. Die Dicke der Probekörper betrug 10 mm bzw. 3 mm.

Bei Verwendung einer reinen CO_2 -Atmosphäre ergab sich für die nachfolgend genannten CO_2 -Diffusionswiderstandszahlen ein Umrechnungsfaktor von 1 : 9 zur Umrechnung auf Luftgemische.

Vergleichsbeispiel

Die obige Grundzusammensetzung nach DIN 1164 ergab eine CO_2 -Diffusionswiderstandszahl von $\mu = 45$ (entsprechend $\mu_0 = 405$ bei einem Luftgemisch).

Beispiel 1

Gemäß Vergleichsbeispiel wurde unter Zusatz von 0,028 Gew.-% des Natriumsalzes der Diethylentriamin-pentamethylen-phosphonsäure, bezogen auf den Zementanteil, ein gleichartiger Probekörper hergestellt und die CO_2 -Diffusionswiderstandszahl zu $\mu = 92$ ($\mu_0 = 830$) bestimmt.

Beispiel 2

Unter Zusatz von 0,028 Gew.-% des Natriumsalzes der Amino-trimethylenphosphonsäure, bezogen auf den Zementanteil, wurden wie oben Probekörper hergestellt, wobei sich eine CO_2 -Diffusionswiderstandszahl von 98 ($\mu_0 = 880$) ergab.

Beispiel 3

Unter Zusatz von 0,25 Gew.-% des Dinatriumsalzes der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, bezogen auf den Zementanteil, wurden wie oben Probekörper hergestellt, wobei sich eine CO_2 -Diffusionswiderstandszahl von 61 ($\mu_0 = 550$) ergab.

Die CO_2 -Diffusionswiderstandszahlen verdeutlichen die hervorragende Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Zusatzmittel. Durch Multiplikation mit der Schichtdicke erhält man die diffusionsäquivalente Luftschichtdicke, die bei Werten oberhalb von 50 m einen ausreichenden Schutz vor Kohlendioxid bietet. Eine lediglich 0,06 m dicke Schicht des Betons (gemäß Beispiel) ist bereits in der Lage, die geforderte diffusionsäquivalente Luftschichtdicke von mehr als 50 m zu übertreffen. Daher ist eine Vorbehandlung der freigelegten Bewehrungsstäbe mit korrosionshemmenden Mitteln, wie beispielsweise Bleimennige erfindungsgemäß nicht mehr erforderlich.

Es wurde außerdem festgestellt, daß bei einem Probekörper, bei dessen Herstellung erfindungsgemäß 0,5 Gew.-% eines substituierten Alkylsulfonats zugesetzt worden waren, die Biegezugfestigkeit von 8,15 N/mm² auf 11,5 N/mm² und die Druckfestigkeit von 53 N/mm² auf 63 N/mm² gesteigert wurden.